Ueber

Phtalylphenylisocrotonsäure.

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. Ludwig-Maximilians-Universität in München

vorgelegt von

Robert Tischbein
aus Hamburg.

München 1899.
Kgl. Hofbuchdruckerei Kastner & Lossen.

Ueber

Phtalylphenylisocrotonsäure.

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. Ludwig-Maximilians-Universität in München

vorgelegt von

Robert Tischbein
aus Hamburg.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

München 1899.
Kgl. Hofbuchdruckerei Kastner & Lossen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548318_0169

Meinen Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Professor Dr. Joh. Thiele, auf dessen Veranlassung und unter dessen liebenswürdiger Leitung nachstehende Arbeit ausgeführt wurde, sowie meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geheimrat Professor Dr. A. v. Baeyer für das meinen Studien entgegengebrachte Interesse meinen besten Dank auszusprechen.

Theoretischer Teil.

Der anfängliche Zweck der vorliegenden Arbeit war die Darstellung und das Studium der Eigenschaften eines β-ungesättigten Ketones, da solche vermutlich interessante Beziehungen zu den Phenolen zeigen würden. Körper mit der Atomgruppierung

$$— CO — CH_2 — CH = CH —$$

sind noch so gut, wie gar nicht untersucht, ja kaum mit Sicherheit dargestellt worden. Zwar glauben Kerp und Müller[1]) in dem von ihnen dargestellten Isophoron ein β-ungesättigtes Keton zu haben, während Bredt und Rübel[2]) dasselbe für ein α-ungesättigtes halten. Ferner haben Tiemann und Krüger[3]) durch Kondensation von Isovaleraldehyd mit Acetylaceton einen Körper erhalten, dem sie die Konstitution

$$CH_3 — CH(CH_3) — CH = CH — CH(CO — CH_3) — CO — CH_3$$

zuschreiben, und aus dem sie durch Acetylabspaltung ein Methylheptenon erhalten haben, dem allerdings höchst wahrscheinlich die Formel

$$(CH_3)_2 > CH — CH = CH — CH — CO — CH_3$$

zukommt. Dagegen ist es Herrn Prof. Thiele, der bei den diesbezüglichen Arbeiten fand, dass Alkali-

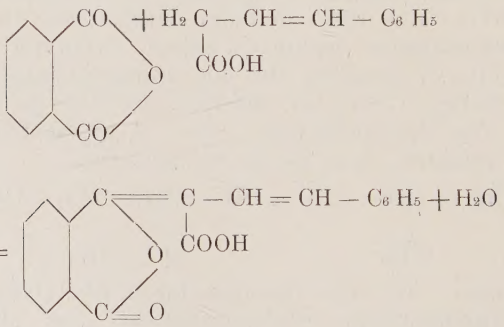
[1]) Ann. 299. 201.
[2]) Ann. 299. 202.
[3]) Ber. 28. 2120.

löslichkeit, Kuppelung mit Diazobenzolsulfosäure und Reduktion ammoniakalischer Silberlösung wahrscheinlich allgemeine Reaktionen der β-ungesättigten Ketone sind, gelungen, eine Säure von der Konstitution

$$C_6H_5 - CO - CH_2 - \underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{C}} = CH - C_6H_5$$

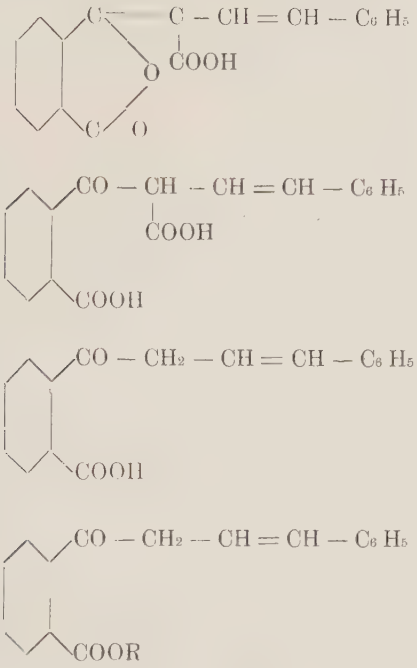
zu erhalten. Das Carboxyl dieser Säure steht allerdings an ungünstiger Stelle, doch kuppelt dieselbe mit Diazobenzolsulfosäure; eine Reaktion, die übrigens das Desoxybenzoin, das ja in gewissem Grade der oben erwähnten Substanz ähnlich ist, auch zeigt.

Der Weg, der in der vorliegenden Untersuchung zu einer solchen Substanz führen sollte, war folgender: Durch Kondensation von Phtalsäureanhydrid mit phenylisocrotonsaurem Natrium sollte nach der Gleichung



eine Phtalylphenylisocrotonsäure entstehen. In derselben sollte dann mit überschüssigem Alkali der Lactonring aufgespalten werden und die so entstehende Ketodicarbonsäure, da sie den Ketonrest und die Carboxylgruppe an demselben Kohlenstoffatom hat, unter Einfluss des Alkalis das Kohlendioxyd dieses Carboxyls verlieren. Die so erhaltene 1.4-Diphenyl-1-keto-3.4 butenorthocarbonsäure wäre dann wohl nach der Esteri-

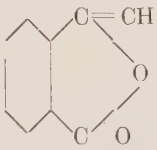
fizierung ein geeignetes Material zum Studium der β-ungesättigten Ketone gewesen. Es sollte sich aus der Phtatylphenylisocrotonsäure also folgende Körperreihe bilden.



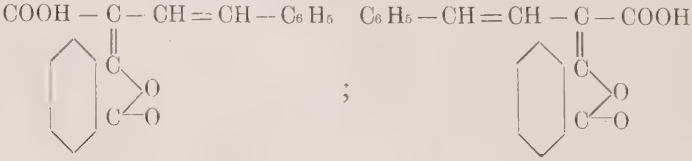
Leider entsprach der Verlauf nicht diesen Erwartungen, wahrscheinlich wegen einer ausserordentlichen Reaktionsfähigkeit solcher Verbindungen, zumal bei Gegenwart von Alkali.

Die Kondensation von Phtalsäureanhydrid und phenylisocrotonsaurem Natrium verlief im gewünschten Sinne. Bei Wasserbadtemperatur entstehen dabei zwei isomere Phtalylphenylisocrotonsäuren, die fernerhin der Kürze halber als α- und β-Säure bezeichnet werden. Als Hauptprodukt entsteht die α-Säure. Sie schmilzt

bei 246° und ist bedeutend schwerer löslich als die β-Säure, deren Schmelzpunkt zwischen 202 und 203° liegt. Führt man die Kondensation bei hoher Temperatur etwa bei 240—250° aus, so erhält man 1.4-Diphenyl-1-oxybutandienorthocarbonsäurelacton von der Formel



das durch Kohlensäureabspaltung aus den Säuren entstanden ist. Dieser Körper wird im weiteren Verlauf der Arbeit kurz „Lacton" genannt. Dieses gleiche Lacton erhält man auch durch Erhitzen beider Säuren mit wässeriger Salzsäure auf etwa 140°, sowie beim Kochen mit 3% iger methylalkoholischer Salzsäure, also schon bei verhältnismässig niedriger Temperatur. Bei letzterem Versuch sollte man eigentlich die Bildung der betreffenden Methylester erwarten, während die Versuche mit wässeriger Salzsäure in der Hoffnung angesetzt wurden, die eine Säure in die andere umzulagern. Diese Umlagerung wird aber durch das Sonnenlicht bewirkt, und zwar wird die β-Säure in die α-Säure verwandelt. Die sonst dargestellten Derivate der beiden Säuren, mit Ausnahme der Silbersalze und der daraus erhaltenen Methylester, sind identisch. Aus diesen Gründen beruht die Isomerie derselben wahrscheinlich auf Cistransisomerie. Eine solche in Bezug auf die Doppelbindung des Phenylisocrotonsäurerestes ist wohl kaum denkbar, da beide Säuren aus derselben Phenylisocrotonsäure entstehen. Es bleibt also nur die dem Phtalylreste benachbarte Doppelbindung übrig. Demnach müssten die Formeln



der Konstitution der Säuren entsprechen. Anhaltspunkte dafür, welche Formel den einzelnen Säuren zuzuschreiben ist, liefert das vorhandene Material nicht.

Zwar sollte man hiernach erwarten, dass bei der Abspaltung von Kohlensäure sich zwei verschiedene Lactone bilden würden, während man thatsächlich aus beiden Säuren dasselbe Lacton bekommt. Dies Verhalten lässt sich vielleicht dadurch zufriedenstellend erklären, dass man vor der Kohlensäureabspaltung Oeffnung des Lactonringes annimmt. Aus beiden Säuren würde dann dieselbe Ketonsäure entstehen, die nach Verlust der Elemente des Wassers das Lacton liefert.

Was nun den nächsten Schritt, nämlich die Darstellung der Ketonsäure anbelangt, so wurden bei Behandlung der α-Säure und des Lactons mit wässerigen Alkalien trotz grosser Variation der Versuchsbedingungen meist nur unkrystallisierbare Rohprodukte erhalten. In zwei Fällen aber wurden isolierbare Verbindungen erhalten. Mit mässig verdünntem Alkali digeriert gibt die α-Säure eine Säure von der Zusammensetzung $C_{34}H_{26}O_5$, die also aus 2 Mol. Ketonsäure durch Austritt von 1 Mol. Wasser entstanden ist. Im zweiten Falle wurde aus der β-Säure in wässerig-alkoholischer Sodalösung das schon genannte Lacton erhalten. Beide Reaktionen zeigen, dass sich auch hier die gesuchte Ketonsäure wohl intermediär gebildet, aber sofort weiter reagiert hat, und zwar so, dass im ersten Falle zwischen 2 Molekülen Kondensation, in zweiten dagegen innerhalb eines Moleküls Lactonisierung eingetreten ist.

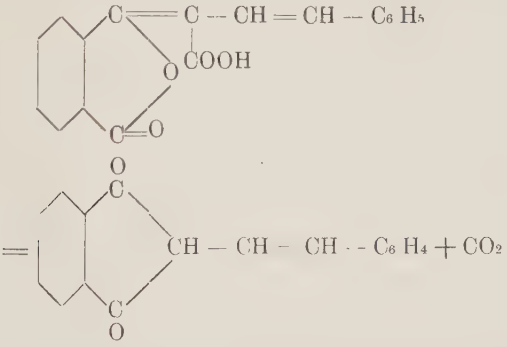
Bei der ersten dieser beiden Reaktionen gelangt man zuerst zu einem Natriumsalze, dessen Analysen die Zusammensetzung $C_{34}H_{24}O_5Na_2 + 10H_2O$ ergaben; das ist das Dinatriumsalz einer Dicarbonsäure, entstanden aus 2 Mol. Ketonsäure unter Austritt von einem Molekül Wasser. Da die aus diesem Salze gefällte Säure sich nach den gebräuchlichen Methoden nicht umkrystallisieren lässt, wurde sie, aus reinem Salze gewonnen, im Rohzustande analysiert. Hierbei gelangt man jedoch nicht zu Werten, die auf die Zu-

sammensetzung schliessen lassen. Aus dieser zwischen 135 und 140° schmelzenden Rohsäure erhält man aber durch Behandeln mit Methylalkohol eine krystallisierte Säure vom Schmelzpunkt 222°, deren Analyse und Molekulargewichtsbestimmung die für die vorhin erwähnte Dicarbonsäure berechneten Werte lieferten.

Es ist nicht gelungen, die Beziehungen dieser niedrigschmelzenden Rohsäure und dieser hochschmelzenden krystallisierten Säure zu einander mit Sicherheit aufzudecken. Möglicherweise sind sie identisch. Dann wären der niedrige Schmelzpunkt, die leichte Löslichkeit und die abweichenden analytischen Zahlen der ersteren vielleicht ihrem amorphen Zustande und beigemengten Zersetzungsprodukten zuzuschreiben. Dafür spricht, dass die Natriumsalze, sowie die Reaktionsprodukte mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure, als auch mit methylalkoholischer Salzsäure aus beiden Säuren identisch sind. Mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure erhält man einen Körper $C_{34}H_{24}O_4$, der sodaunlöslich ist, den man daher als Säureanhydrid der kondensierten Ketonsäure $C_{34}H_{24}O_5$ auffassen kann. Mit methylalkoholischer Salzsäure wurden chlorhaltige Produkte erhalten, deren Schmelzpunkt bei den ersten Versuchen übereinstimmten. Bei einer Wiederholung der Versuche, um aus der niedrigschmelzenden Rohsäure Material zur weiteren Untersuchung zu gewinnen, wurde ein Produkt erhalten, das niedriger schmolz, und dessen Schmelzpunkt auch nach öfterem Umkrystallisieren nicht konstant blieb. Aus diesem Grunde, wie auch wegen des geringen Interesses, das diese chlorhaltigen Substanzen boten, wurde ihre weitere Untersuchung aufgegeben. Eine merkwürdige Beobachtung sei jedoch noch erwähnt. Die hochschmelzende, krystallisierte Säure reagiert nämlich in Lösung ganz anders mit methylalkoholischer Salzsäure, als wenn sie suspendiert ist. Im ersteren Falle erhält man ein chlorhaltiges Produkt, im zweiten ein chlorfreies von der Zusammensetzung $C_{34}H_{24}O_4$, das also mit dem Einwirkungsprodukt von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure isomer, aber wegen seines höheren Schmelzpunktes 243° nicht iden-

tisch ist. Diese beiden Isomeren geben mit methylalkoholischem Kali niedrigschmelzende Rohsäuren, die beim Behandeln mit Methylalkohol in höher schmelzende krystallinische Säuren übergehen.

Lässt man methylalkoholisches Kali auf α-Säure reagieren, so resultiert als einzig krystallisiertes Produkt ein Derivat des α-γ-Diketohydrindens, das β-Cinnamenyl α-γ-diketohydrinden, in schlechten Ausbeuten, während die alkoholischen Mutterlaugen desselben beim Eindampfen nur schmierige Produkte lieferten. Das Endresultat der Reaktion lässt sich durch folgende Gleichung versinnlichen.



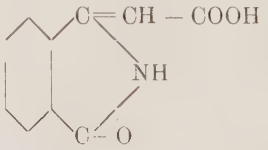
Es wird auch in diesem Falle der Abspaltung von Kohlensäure intermediäre Oeffnung des Lactonringes vorangegangen sein. β-Säure und Lacton geben unter gleichen Bedingungen das gleiche Derivat. Diese Reaktion ist völlig analog der von Gabriel und Neumann[1]) und Nathanson[2]) vermittelst Natriummethylat bewirkten Umlagerung von Phtalidabkömmlingen in α-γ-Diketohydrindenderivate. Auch im vorliegenden Falle bedient man sich zur Darstellung des β-Cinnamenyl-α-γ-diketohydrindens vorteilhafter des Natriummethylates wegen der viel besseren Ausbeuten. Dieses neue Indenderivat zeigt ebenfalls die von Nathanson beobachtete charakteristische rote Farbe in alkoholischer

[1]) Ber. 26. 951.
[2]) Ber. 26. 2576.

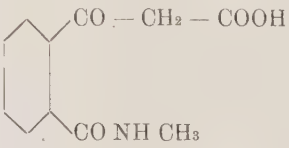
oder alkalischer Lösung, während die Substanz in festem Zustande rein weiss ist; die Schmelze derselben ist ebenfalls rot. Versuche, die Ketongruppen dieses Körpers in Reaktion zu bringen, blieben ohne Ergebnis, anscheinend wegen seiner Schwerlöslichkeit in kalten Solventien. Es lag auch nahe, durch Reduktion einer Ketongruppe dieses Diketohydrindens zu versuchen, zu einem β-ungesättigten Keton zu kommen, doch waren die entstandenen Substanzen nicht krystallisierbar.

Auch das Lacton wurde der Einwirkung von Alkalien unterzogen, ohne jedoch besser verarbeitbare Körper zu liefern.

Nach diesen vergeblichen Versuchen wurde die α-Säure, die β-Säure, sowie das Lacton mit Ammoniak behandelt. Der leitende Gedanke hierbei war der, dadurch über die entsprechende Amidosäure zur Ketonsäure zu gelangen. Ganz ähnliche Reaktionen hat Gabriel schon ausgeführt, indem er auf Phtalylessigsäure[1]) und Benzylidenphtalid[2]) Ammoniak bezw. Methylamin einwirken liess. Er fasst aber die neuen Körper nicht als Amidosäuren, sondern als Säureamide auf. So erhielt er aus Phtalylessigsäure und Ammoniak allerdings nicht direkt das Benzoylessigorthocarbonsäureamid, sondern einen imidartigen Körper, der durch Wasserabspaltung aus demselben entstanden ist, von der Formel

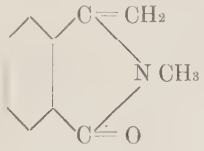


Mit Methylamin dagegen bekam er das entsprechende substituierte Amid



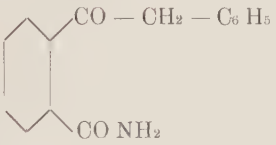
[1]) Ber. 18. 2452.
[2]) Ber. 18. 2434.

aus dem durch Erhitzen über den Schmelzpunkt durch Wasser- und Kohlensäureabspaltung eine Substanz



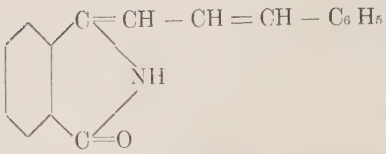
entstand.

Bei der Einwirkung von Ammoniak auf Benzylidenphtalid resultierte das Amid



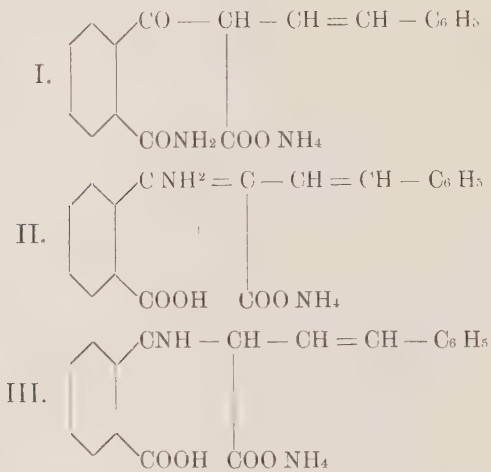
das bei Behandlung mit Eisessig in das entsprechende Imid übergeht.

Dieselben Verhältnisse liegen hier nun auch vor, doch sind die Reaktionsprodukte aus später angegebenen Gründen als Amidosäuren aufgefasst worden. Bringt man α- oder β-Säure mit wässerigem Ammoniak zusammen, so löst sich dieselbe zuerst auf, indem sich wahrscheinlich das Ammoniaksalz derselben bildet, sodann aber entfärbt sich die gelbe Lösung und lässt ein weissliches Krystallpulver fallen. Die Analyse desselben zeigte, dass zwei Moleküle Ammoniak in ein Molekül α-Säure eingetreten waren, und sich eine Verbindung $C_{18}H_{18}N_2O_4$ gebildet hatte. Dieselbe löst sich leicht in kalter Natronlauge und erleidet dabei eine völlige Zerlegung in ihre Komponenten. Fällt man nämlich jetzt mit Säuren, so scheidet sich Phenylisocrotonsäure aus, während in der Lösung Phtalsäure nachweisbar ist. Mit verdünnten Säuren, auch Essigsäure, digeriert oder über ihren Schmelzpunkt erhitzt verliert die Substanz allmählich Ammoniak, Kohlendioxyd und Wasser, indem ein imidartiger Körper

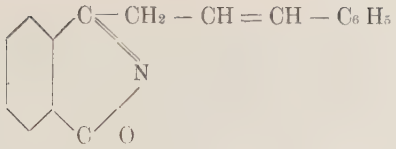


das 1.4-Diphenyl-1-oxybutandienorthocarbonsäureimid zurückbleibt. Eine entsprechende Amidosäure liess sich als Zwischenprodukt nicht isolieren.

Für die Auflösung der oben gegebenen Bruttoformel gibt es drei Möglichkeiten.

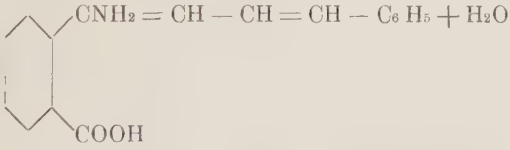


Wäre die erste dieser drei Formeln richtig, so müsste wohl auch die α-Säure mit derselben Leichtigkeit durch Alkalien wieder in Phenylisocrotonsäure und Phtalsäure spaltbar sein. Dies ist aber nicht der Fall. Welche nun von den beiden letzten Formeln der Substanz zukommt, lässt sich aus dem geringen Material nicht mit Sicherheit herleiten. Die Thatsache, dass sich aus der α- und β-Säure ein und dasselbe Produkt bildet, erklärt sich am Besten aus der Formel III. Dementsprechend wäre dann auch die oben für das Imid gegebene Formel in

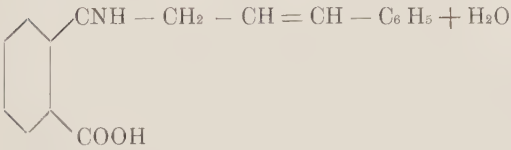


umzuändern.

Bei der Einwirkung von methylalkoholischem Ammoniak auf das Lacton bei 100° entsteht, neben etwas Imid, das bei 140° als Hauptprodukt entsteht, ein Körper $C_{17}H_{17}NO_3$, eine Formel, die sich nach dem vorher Gesagten in



oder



auflösen würde. Diese Substanz geht ebenfalls durch Behandeln mit Säuren in das schon beschriebene Imid über. Versuche vermittelst salpetriger Säure, die Amidogruppe in Hydroxyl überzuführen, misslangen wegen der grossen Säureempfindlichkeit des Substanz.

Es ist schon zu Anfang dieser Abhandlung gesagt worden, dass die β-Säure durch das Sonnenlicht in die α-Säure umgelagert wird. Es scheinen nun überhaupt die meisten der hier beschriebenen Substanzen sich im Sonnenlichte zu verändern. Es wurde dies zuerst am Methylester der α-Säure beobachtet und daraufhin die α-Säure der Einwirkung der Sonnenstrahlen ausgesetzt. Sie lieferte eine farblose, polymere und zwar dimoleculare Säure, die mit 2 Molekülen Krystallalkohol krystallisiert. Als solcher kann sowohl Methyl- als Aethylalkohol eintreten. Der Methylester

der α-Säure dagegen gibt ein dimoleculares Produkt, das keinen Krystallalkohol enthält. Ob dieser dimolecularе Ester zur dimolecularen Säure in Beziehung steht, konnte nicht konstatiert werden. Will man nämlich die Säure mit $3^0/_0$iger methylalkoholischer Salzsäure esterifizieren, so entweicht Kohlensäure, und man erhält eine Substanz von der Zusammensetzung $C_{36}H_{28}O_7$, die wegen ihrer Sodalöslichkeit noch eine Säure ist. Man kann sich diese eigentümliche Reaktion vielleicht so erklären, dass eine Carboxylgruppe Kohlensäure verloren hat, eine andere esterifiziert, und eine Lactongruppe aufgespalten worden ist. Die Reaktionsgleichung wäre dann

$$C_{36}H_{24}O_8 + H_2O + CH_3OH = C_{36}H_{28}O_7 + H_2O + CO_2.$$

Verseift man dagegen den dimolecularen Ester mit methylalkoholischem Kali, so erhält man eine nicht krystallisierende Säure, deren Analyse keinen Anhaltspunkt für die Konstitution gab. Mit alkoholischer Silbernitratlösung gibt die dimoleculare α-Säure ein primäres Silbersalz.

Beim Belichten der β-Säure erhält man, wie erwähnt, α-Säure, jedoch anscheinend nicht quantitativ; denn sonst hätte man zuletzt die dimoleculare α-Säure bekommen müssen. Beim Verdunsten des Alkohols blieb aber nur eine amorphe Schmiere zurück.

Zum Schluss seien noch kurz die Resultate dieser Arbeit zusammengestellt.

Bei der Kondensation von Phenylisocrotonsäure mit Phtalsäureanhydrid erhält man

bei Wasserbadtemperatur 2 Phtalylphenylisocrotonsäuren (α-Säure und β-Säure),

bei 240—250° 1.4-Diphenyl-1-oxybutandienorthocarbonsäurelacton (Lacton).

Die α-Säure gibt ein Natriumsalz, ein Silbersalz und einen Methylester.

Von der β-Säure wurde kein Natriumsalz, dagegen ein Silbersalz und ein Methylester erhalten.

Beide Säuren geben mit methylalkokolischer Salzsäure das Lacton, das gegen dieses Reagens beständig ist.

Beide Säuren, sowie das Lacton geben mit methylalkoholischem Kali oder Natriummethylat das β-Cinnamenyl-α-γ-diketohydrinden.

Beide Säuren addieren 2 Moleküle Ammoniak unter Bildung eines und desselben Körpers, der mit Alkalien in Phenylisocrotonsäure und Phtalsäure gespalten wird und mit Säuren das 1.4-Diphenyl-1-oxybutandienorthocarbonsäureimid (Imid) liefert.

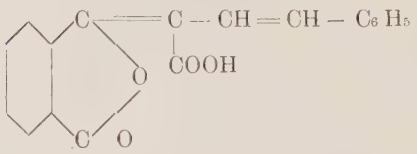
Das Lacton gibt mit methylalkoholischem Ammoniak die 1.4-Diphenyl-1-amidobutandienorthocarbonsäure, die mit Säuren das oben genannte Imid liefert.

Mit verdünnten Alkalien behandelt gibt die α-Säure ein Dinatriumsalz einer Säure $C_{34}H_{26}O_5$. Aus diesem Salze fällt Salzsäure eine niedrigschmelzende Rohsäure, die mit wenig Methylalkohol in eine krystallisierte hochschmelzende Säure übergeht. Diese beiden Säuren verlieren mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure behandelt 1 Molekül Wasser, und geben beide dasselbe Produkt. Mit konzentrierter methylalkoholischer Salzsäure geben sie ferner ein gleiches chlorhaltiges Produkt. Die hochschmelzende Säure gibt dann noch mit wenig konzentrierter methylalkoholischer Salzsäure digeriert einen Körper, der mit dem, mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure erhaltenen isomer, aber nicht identisch ist.

Durch Einwirkung des Sonnenlichtes polymerisiert sich die α-Säure, sowie ihr Methylester. Die Produkte sind dimolecular. Die β-Säure geht beim Belichten in die α-Säure über.

Experimenteller Teil.

α-Phtalylphenylisocrotonsäure.
(α-Säure.)



20 g bei 110° getrocknetes phenylisocrotonsaures Natrium und 17 g Phtalsäureanhydrid werden innig verrieben und in einem Kolben mit 15 ccm Essigsäureanhydrid übergossen, sodass das Ganze davon benetzt ist. Man versieht den Kolben mit einem Steigrohr und erhitzt etwa eine halbe Stunde in einem lebhaft siedenden Wasserbade. Die Masse färbt sich dabei gelb bis rotgelb und bläht sich auf. Nach der Reaktion wird sie noch heiss mit kaltem Wasser verrührt. Man erhält dadurch einen körnigen Brei, der sich leicht aus dem Kolben herausbringen lässt. Das Produkt wird nun mit 2 l Wasser aufgekocht, heiss filtriert und mit etwas heissem Wasser gewaschen. Das Filtrat wird sofort mit Salzsäure im Ueberschuss versetzt. Die weitere Verarbeitung desselben ist bei der β-Phtalylphenylisocrotonsäure beschrieben. Den Filtrationsrückstand trocknet man auf Fliesspapier im Luftbade bei 60 – 70° oder an der Luft und schüttelt dann mit kaltem Aether aus. Dieser nimmt die beigemengten Schmieren auf und lässt ein hellgelbes Krystallpulver ungelöst, das abgesaugt, mit Aether nachgewaschen

und auf Thon abgepresst wird. Nach einmaligem Umkrystallisieren ist die Säure analysenrein. Die Mutterlaugen liefern beim Einengen noch reine Säure. Ausbeute 15—17 g.

0,1181 g gaben 0,3195 g CO_2 entsprechend 0,08714 g C,
und 0,0463 g H_2O „ 0,00514 g H.

Berechnet für $C_{18}H_{12}O_4$		Gefunden
C	73,97	73,78
H	4,11	4,35

Molekulargewichtsbestimmung in Phenol.

I. 0,2492 g gaben in 19,23 g Phenol eine Depression von 0,33°.

II. 0,4570 g gaben in 19,23 g Phenol eine Depression von 0,61°.

Berechnet für $C_{18}H_{12}O_4$	Gefunden
292	I. 291
	II. 288.

Die Substanz bildet mikroskopisch kleine, gelbe Nadeln, die bei ziemlich schnellem Erhitzen etwa bei 246° schmelzen. Bei langsamer Steigerung der Temperatur findet man niedrigere Schmelzpunkte, da sich bei längerem Erwärmen über 220° Kohlensäure abspaltet. In Alkohol ist die Säure in der Kälte sehr schwer, in der Siedehitze leichter löslich. In Aceton löst sie sich schon in der Kälte beträchtlich mehr. Chloroform löst sie in der Kälte nicht. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt sie eine gelbe Färbung. Beim 7 stündigen Erhitzen mit der 40fachen Menge 10%iger wässeriger Salzsäure auf 130 – 150° spaltet sich Kohlendioxyd ab, und es entsteht das später beschriebene 1,4-Diphenyl-1-oxybutadienorthocarbonsäurelacton.

Das Natriumsalz bildet sich langsam beim Behandeln der α-Säure in der Kälte mit Sodalösung, schneller mit Natronlauge. Ueberschüssige Sodalösung scheint in der Kälte nicht weiter auf das ungelöste Salz einzuwirken, während überschüssige Natronlauge

dasselbe allmählich auflöst. Letztere Reaktion wird später noch ausführlicher behandelt werden. Zur Darstellung des Salzes eignet sich am besten folgendes Verfahren, bei dem man dasselbe als Rohprodukt krystallinisch und ziemlich rein erhält: Eine Lösung von 3 g α-Säure in 150 ccm siedendem Aceton giesst man heiss in das gleiche Volumen kaltes Wasser. Beim Umrühren gesteht die ganze Flüssigkeit zu einem Brei, indem der grösste Teil der α-Säure ausgefällt wird. In diesem voluminösen Zustande löst sich dieselbe bei der Zugabe von Sodalösung bis zur alkalischen Reaktion spielend leicht, und nach kurzer Zeit beginnt sich das Natriumsalz in Form von feinen, hellgelben Nadeln auszuscheiden. Die Krystallisation ist nach zwei Stunden beendet. Man saugt dann ab und wäscht sorgfältig mit kaltem Wasser. Eine Spur etwa zurück bleibender Soda zerstört beim Umkrystallisieren das Salz. Als Lösungsmittel zum Umkrystallisieren wurde etwa 50% iger Alkohol angewendet. Das Salz wurde lufttrocken analysiert.

0,4998 g gaben 0,0988 g Na_2SO_4 entsprech. 0,03201 g Na.
0,2124 g „ 0,4800 g CO_2 „ 0,13091 g C.
und 0,0835 g H_2O „ 0,00928 g H.

	Berechnet für $C_{18}H_{11}O_4Na + 2H_2O$.	Gefunden
C	61,71	61,63
H	4,29	4,37
Na	6,57	6,40

Die Natriumbestimmung, sowie die Elementaranalyse ergeben somit 2 Moleküle Krystallwasser. Dieses Wasser ist aber in dem Salze sehr fest gebunden. Bei tagelangem Erhitzen im Toluolbade wurde nur eine ganz geringe Gewichtsabnahme wahrgenommen, die mit Zersetzung des Salzes verbunden war. Es lässt sich daher eine direkte Wasserbestimmung nicht ausführen. In kaltem Wasser löst sich das Salz nur wenig, in heissem mehr, in absolutem Alkohol auch in der Siedehitze fast gar nicht. Am leichtesten löst es sich in 50% igem Alkohol. Die wässerige Lösung des Salzes

reagiert neutral; aus derselben fällt verdünnte Salzsäure in der Kälte die ursprüngliche Säure unverändert wieder aus.

Silbersalz: 3 g α-saures Natrium werden unter gelindem Erwärmen in 1 l 50%igem Alkohol gelöst und hierzu eine Lösung von 3 g Silbernitrat in ½ l 50%igem Alkohol gegeben. Es beginnt sofort die Ausscheidung des Silbersalzes, das kleine hellgelbe, etwas grau gefärbte Nädelchen bildet. Man lässt über Nacht stehen, saugt dann ab und wäscht mit 50%igem Alkohol.

0,4716 g gaben 0,1284 g Ag.

Berechnet für $C_{18}H_{11}O_4Ag$	Gefunden
Ag 27,07	27,23.

Die Analyse wurde nach der von Thiele angegebenen Methode[1]) ausgeführt, da beim Erhitzen des Salzes für sich kleine Verpuffungen eintraten. Um die Säure aus dem Salze wieder frei zu machen, wurden 0,2 g mit einer Lösung von 0,1 g Chlorkalium in 100 ccm Wasser digeriert. Die Umsetzung erfolgt augenblicklich. Vom Chlorsilber wird abfiltriert und aus dem Filtrat mit Salzsäure die Säure gefällt. Sie erweist sich als unveränderte α-Säure.

Methylester: 3 g α-saures Silber werden mit einer Lösung von 20 g Jodmethyl in 200 ccm trockenem Aether 8 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Man filtriert heiss. Der Ester befindet sich dann teils im Filtrate, teils im Rückstand. Von ersterem wird der Aether und das unveränderte Jodmethyl abdestilliert. Der Ester bleibt als fester hellgelber Rückstand zurück. Dem Filtrationsrückstande entzieht man denselben durch Auskochen mit Methylalkohol. Dieses Lösungsmittel eignet sich auch gut zum Umkrystallisieren. Der Ester scheidet sich aus demselben in Form von gelben Nadeln aus, die bei 191° schmelzen.

[1]) Ann. 270. 19.

0,1583 g gaben 0,4310 g CO_2 entsprechend 0,11755 g C
und 0,0678 g H_2O „ 0,00753 g H.

Berechnet für $C_{19}H_{14}O_4$	Gefunden
C 74,51	74,26
H 4,58	4,76

Molecular gewichtsbestimmung in Nitrobenzol.

I. 0,3124 g gaben in 20,7785 g Nitrobenzol eine Depression von 0,35°.

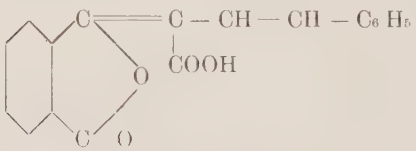
II. 0,6153 g gaben in 20,7785 g Nitrobenzol eine Depression von 0,69°.

Berechnet für $C_{19}H_{14}O_4$	Gefunden
306	I. 304.
	II. 303.

Durch Behandeln des Esters mit methylalkoholischem Kali und methylalkoholischer Salzsäure wurden keine krystallisierten Produkte erhalten. Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine gelbe Färbung.

β-Phtalylphenylisocrotonsäure.

(β-Säure.)



Die bei der Darstellung der α-Säure erhaltenen wässerigen Auszüge werden, wie schon früher erwähnt, noch heiss mit Salzsäure im Ueberschuss versetzt. Dadurch entsteht eine gelbe Trübung, und nach einiger Zeit sammeln sich am Boden des Gefässes gelbbraune Oeltropfen oder heller gefärbte Flocken an. Erstere erstarren über Nacht. Nachdem sich die Flüssigkeit geklärt hat, saugt man ab, wäscht mit kaltem Wasser und trocknet an der Luft. Aus je 20 g phenylisocro-

tonsaurem Natrium erhält man etwa 5 g dieses Rohproduktes. Man löst nun in möglichst wenig siedendem Alkohol und lässt 24 Stunden stehen. Unter den nun ausgeschiedenen Krystallen erkennt man leicht mit blossem Auge neben den kleinen, hellgelben, oft zu Körnchen vereinigten Krystallen der α-Säure, derbe, grosse, durchsichtige, stark lichtbrechende Krystalle eines zweiten Körpers, der sich infolge seiner grösseren Löslichkeit vermittelst Umkrystallisieren aus Alkohol leicht von der α-Säure trennen lässt.

0,1922 g gaben 0,5207 g CO_2 entsprechend 0,14201 g C
und 0,0730 g H_2O „ 0,00811 g H

Berechnet für $C_{18}H_{12}O_4$	Gefunden
C 73,97	73,89
H 4,11	4,22

Moleculargewichtsbestimmung in Phenol.

I. 0,3012 g gaben in 17,49 g Phenol eine Depression von 0,43°.

II. 0,6234 g gaben in 17,49 g Phenol eine Depression von 0,91°.

Berechnet für $C_{18}H_{12}O_4$	Gefunden
292	I. 296
	II. 290

Die Säure schmilzt zwischen 202 und 203°. Beim langsamen Erkalten der heiss gesättigten alkoholischen Lösung krystallisiert sie in dicken gelben durchsichtigen Tafeln. Kühlt man aber schnell in einer Kältemischung ab, so erhält man kugelige Aggregate, die aus radialen, seidenglänzenden Nadeln bestehen und sich schon beim Filtrieren in die andere Modifikation umwandeln. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine gelbe Färbung. Bei 7stündigem Erhitzen mit der 40fachen Menge 10%iger wässeriger Salzsäure auf 130—140° spaltet sie Kohlensäure ab, und es entsteht dasselbe Lacton, wie bei der α-Säure. Um das Natriumsalz der Säure darzustellen,

wurden Lösungen von 0,5 g β-Säure in 2 ccm Alkohol und von 0,5 g krystallisierter Soda in 2 ccm Wasser zusammengegeben. Ueber Nacht war ein Körper auskrystallisiert, der sich als das schon vorhin erwähnte Lacton erwies. Auch andere Versuche, das Natriumsalz zu erhalten, schlugen fehl. Dagegen bekommt man das Silbersalz, wenn man die Lösungen von 2 g β-Säure in 20 ccm Alkohol und 1,5 g Silbernitrat in 20 ccm Alkohol und 5 ccm Wasser heiss zusammengibt. Nach etwa 12 Stunden ist die Flüssigkeit zu einem grünlich-gelben Brei von mikroskopischen Nadeln erstarrt. Man saugt ab, wäscht sorgfältig mit heissem Alkohol und trocknet im Vakuum.

0,3691 g gaben 0,0997 g Ag.

Berechnet für $C_{18} H_{11} O_4 Ag$	Gefunden
Ag 27,07	27,01

Die Analyse, sowie die Fällung der in dem Salze enthaltenen Säure wurden analog den bei dem Silbersalze der α-Säure angegebenen Verfahren ausgeführt. Die freigemachte Säure erwies sich als unveränderte β-Säure.

Methylester: 4 g β-saures Silber werden 8 Stunden mit einer Lösung von 10 g Jodmethyl in 100 ccm trockenem Aether gekocht. Man giesst dann noch warm vom Jodsilber ab und wiederholt mit dem Rückstand diese Behandlung. Von den vereinigten Lösungen wird der Aether und das überschüssige Jodmethyl abdestilliert. Der gelbe krystallinische Rückstand scheidet sich aus siedendem Alkohol in herrlichen, gelben Nadeln aus, die durch ein grosses Lichtbrechungsvermögen ausgezeichnet sind. Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 137°.

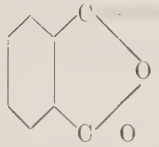
0,3632 g gaben 0,9899 g $C O_2$ entsprechend 0,26997 g C
und 0,1497 g $H_2 O$ „ 0,01663 g H.

Berechnet für $C_{19} H_{14} O_4$	Gefunden
C 74,51	74,33
H 4,58	4,58

Bemerkenswert ist, dass dieser Ester bedeutend schwerer löslich ist, als die dazugehörige Säure. Mit konz. Schwefelsäure gibt er eine gelbe Farbreaktion.

1,4 Diphenyl-1-oxybutandienorthocarbonsäurelacton.

(Lacton.)



Darstellung I: 20 g bei 110° getrocknetes phenylisocrotonsaures Natrium und 17 g Phtalsäureanhydrid werden innig vermengt und im Oelbade auf 240° erhitzt, wobei man den Kolben mit einem zweischenkligen Aufsatz versieht, in dessen senkrechtem Teile ein Tropftrichter, und dessen seitlichem Ansatz ein Steigrohr befestigt ist. Hat man die angegebene Temperatur erreicht, so lässt man vorsichtig 15 ccm Essigsäureanhydrid zutropfen und erhält darauf die Temperatur noch etwa 15 Minuten auf 240°—250°. Die rotbraune Schmelze kocht man nach dem Erkalten vorsichtig mit etwas Wasser, wobei sie zähflüssig wird und sich so leicht aus dem Kolben entfernen lässt. Man giesst sie in 2 Liter Wasser und erhitzt unter Umschütteln bis zum Sieden. Heiss filtriert stellt der Rückstand eine rotbraune, in der Wärme weiche, knetbare, in der Kälte spröde Masse dar, die 26—28 g wiegt. Man pulvert und digeriert mit kaltem Aether. Derselbe färbt sich dunkel, während ein gelbes Krystallpulver ungelöst bleibt, das man aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 13—15 g. Schmelzpunkt 143—144°.

0,1087 g gaben 0,3286 g CO_2 entsprechend 0,08962 g C
und 0,0476 g H_2O „ 0,00529 g H.

Berechnet für $C_{17} H_{12} O_2$	Gefunden
C 82,26	82,45
H 4;84	4,87

Versetzt man den bei dieser Darstellung des Lactons erhaltenen wässerigen Auszug mit Salzsäure, so scheiden sich beim Erkalten Flocken aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol als α-Säure identifiziert wurden; die Menge derselben ist jedoch nur gering.

Darstellung II: α-Säure (oder auch β-Säure) werden 4 Stunden mit der 20fachen Menge 3%iger methylalkoholischer Salzsäure am Rückflusskühler gekocht. Die entweichende Kohlensäure lässt sich leicht mit Barytwasser nachweisen, das sich in einem U-rohr befindet, welches luftdicht mit dem Kühlrohr verbunden und durch Natronkalk von der atmosphärischen Luft abgeschlossen ist. Beim Erkalten, mitunter schon während des Kochens, scheidet sich das Lacton rein aus. Von dem aus der α-Säure erhaltenen Präparat wurde eine Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung ausgeführt.

0,2024 g gaben 0,6099 g CO_2 entsprechend 0,16634 g C
und 0,0902 g H_2O „ 0,01002 g H.

Berechnet für $C_{17} H_{12} O_2$	Gefunden
C 82,26	82,18
H 4,84	4,95

Molekulargewichtsbestimmung in Nitrobenzol.

0,3249 g gaben in 24,724 g Nitrobenzol eine Depression von 0,38°.

Berechnet für $C_{17} H_{12} O_2$	Gefunden
248	245

Die Substanz bildet kleine, hellgelbe Krystalle, die in Alkohol schwer, in Chloroform und Aceton leichter löslich sind. Sie ist in Soda und Aetzalkali bei gewöhnlicher Temperatur nicht löslich, geht aber beim Sieden mit Aetzalkalilösung allmählich in Lösung. Gegen 3%ige methylalkoholische Salzsäure ist sie selbst bei mehrstündigem Erhitzen auf 150° im Einschmelzrohr be-

ständig. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine gelbgrüne Fluorescenz.

Einwirkung von Natronlauge auf α-Säure.

10 g α-Säure werden mit einer Mischung von 50 ccm Natronlauge (1 NaOH : 3 H_2O) und 200 ccm Wasser digeriert. Die Säure nimmt zuerst eine grünliche Färbung an, indem sich das Natriumsalz derselben bildet. Dieses löst sich bei öfterem Umschütteln allmählich in dem Alkali auf, und man erhält nach etwa 10 Stunden eine klare, grünlich-braune Lösung. Aus derselben scheiden sich bei weiterem Stehen langsam gelblich-weisse Krystalle ab, deren Menge sich bei häufigem Umschwenken vermehrt. Die Krystallisation dauert 1—2 Tage. Man filtriert dann ab und wäscht mit wenig Eiswasser. Die dann auf Thon an der Luft getrocknete Substanz wird in wenig Alkohol gelöst und bis zur bleibenden Trübung Aether zugegeben. Die Trübung wird durch Zusatz einiger Tropfen Alkohol wieder in Lösung gebracht. Nach 24 Stunden hat sich der Körper in Form von warzenähnlichen, hellgelben Krystallaggregaten ausgeschieden; dieselben werden abfiltriert, mit Aether, dem man einige Tropfen Alkohol zugegeben hat, gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz an der Luft getrocknet. Das Salz ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Die Lösung desselben reagiert neutral. Lufttrocken verloren

I. 0,2964 g im Vakuum über Schwefelsäure 0,0696 g H_2O und gaben 0,0579 g Na_2SO_4 entsprechend 0,01875 g Na.

II. 0,2802 g verloren im Vakuum und darauf im Toluolbade getrocknet 0,0676 g H_2O.

III. 0,2952 g verloren im Vakuum und darauf im Toluolbade getrocknet 0,0704 g H_2O.

IV. 0,2537 g gaben 0,5197 g CO_2 entsprechend 0,14174 g C und 0,1354 g H_2O entsprechend 0,01504 g H.

V. 0,2296 g gaben 0,4662 g CO_2 entsprechend 0,12715 g C und 0,1248 g H_2O entsprechend 0,01387 g H.

Berechnet für $C_{34}H_{24}O_5Na_2 + 10\,H_2O$		Gefunden				
		I.	II.	III.	IV.	V.
C	55,28				55,87	55,38
H	5,96				5,93	6,04
Na	6,23	6,33				
H_2O	24,39	23,48	24,13	23,85		

Für die Analysen I, II, IV wurde dasselbe Präparat benutzt, für III ein zweites und für V ein drittes. Die letzten Anteile des Krystallwassers werden auch im Toluolbade hartnäckig zurückgehalten. Daraus erklären sich wohl die etwas niedrigen Werte der folgenden Elementaranalyse des getrockneten Salzes. Bei höherer Temperatur z. B. im Xylolbade zersetzt sich das Salz langsam.

Analyse des getrockneten Salzes.

0,2206 g gaben 0,5872 g CO_2 entsprechend 0,16015 g C
und 0,0860 g H_2O „ 0,00956 g H.

Berechnet für $C_{34}H_{24}O_5Na_2$		Gefunden
C	73,12	72,60
H	4,30	4,33

Aus der wässerigen Lösung des reinen Salzes wurde mit verdünnter Salzsäure in der Kälte die Säure freigemacht. Sie fällt als hellgelber gelatinöser Niederschlag, der im Vacuum getrocknet wird. Der Schmelzpunkt dieser Präparate war sehr unscharf und variierte zwischen 100° und 140°. Da diese Säure sich nicht umkrystallisieren liess, wurde sie im Rohzustande, aus reinem Salze genommen, analysiert. Es wurden gefunden.

I. 77,83% C; 5,27% H.
II. 77,88% C; 5,17% H.

Eine einschlägige Formel lässt sich aus diesen Werten nicht ermitteln.

In der Hoffnung über das Silbersalz zu einem krystallisierbaren Ester zu gelangen, wurde ersteres derart dargestellt, dass Lösungen von 2 g reinem Natriumsalze in 20 ccm Wasser und von 2 g Silbernitrat

in der gleichen Menge Wasser zusammengegeben wurden. Das Silbersalz fällt dann als amorpher, hellgelber Niederschlag aus, der mit Wasser gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet wird.

I. 0,3885 g gaben 0,1132 g Ag.
II. 0,3627 g gaben 0,1081 g Ag.
III. 0,2543 g gaben 0,5192 g CO_2 entsprechend 0,1416 g C
und 0,0809 g H_2O „ 0,0090 g H.
IV. 0,3030 g gaben 0,6222 g CO_2 entsprechend 0,1697 g C
und 0,0960 g H_2O „ 0,01067 g H.

Berechnet für $C_{34}H_{24}O_5Ag_2$		Gefunden		
	I	II	III	IV
C 56,04			55,68	56,01
H 3,30			3,54	3,52
Ag 29,67	29,14	29,80		

Benützt man bei der Darstellung des Silbersalzes Alkohol statt Wasser zur Lösung der Agentien, so fällt dasselbe ebenfalls amorph aus.

Um zum Dimethylester der Säure zu gelangen, wurden 1,2 g Silbersalz 5 Stunden mit einer Mischung von 10 g Jodmethyl und 100 ccm trockenem Aether gekocht. Man filtriert heiss und destilliert Aether und Jodmethyl ab. Es hinterbleibt eine gelbe Schmiere, an der Krystallisationsversuche erfolglos bleiben.

Wie schon erwähnt, ist es nicht gelungen, die hier zu Grunde liegende Rohsäure umzukrystallisieren. Wenn man jedoch die mit Wasser gewaschene und sorgfältig auf Thon getrocknete Rohsäure mit wenig Methylalkohol übergiesst (auf 3 g etwa 5—8 ccm), so tritt zuerst Lösung ein, indem die Säure zerfliesst. Sehr bald aber scheiden sich kleine, weisse, oft etwas gelblich gefärbte Krystalle ab. Nach ungefähr 3 Stunden wird abgesaugt, mit wenig Methylalkohol gewaschen und auf Thon getrocknet. Es ist nicht vorteilhaft, zur Krystallisation länger stehen zu lassen, da sich die ausgeschiedene Säure langsam wieder auflöst; so erhält man aus 3 g Rohsäure nach 3 stündigem Stehen 2,5 g krystallisierter Säure, während aus 7 g Rohsäure, die über Nacht im Lösungsmittel standen, nur eine Aus-

beute von 2 g erzielt wurde. Der Schmelzpunkt dieser Präparate schwankte zwischen 210 und 222°. Bei Verwendung nicht ganz reinen Materials sank er selbst unter 200°. Um die Substanz zur Analyse zu bringen, wurde folgendermassen verfahren. Portionen von 2 g trockener Rohsäure werden in Faltenfilter gefüllt und je mit 5 ccm Methylalkohol übergossen. Die auf dem Filter entstandene Lösung läuft jedoch so langsam durch, dass der grösste Teil der sich bald abscheidenden Krystalle zurückbleibt. Dieselben werden auf Thon abgepresst und zur weiteren Verarbeitung aufgehoben. Die aus dem Filtrat sich ausscheidenden Krystalle werden filtriert, mit etwas Methylalkohol gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet; sie schmolzen bei 222° unter Zersetzung.

0,1816 g gaben 0,5304 g CO_2 entsprechend 0,14465 g C
und 0,0861 g H_2O „ 0,00957 g H

Berechnet für $C_{34}H_{26}O_5$	Gefunden
C 79,38	79,65
H 5,06	5,27

Molekulargewichtsbestimmung in Phenol.

I. 0,1635 g gaben in 16,951 g Phenol eine Depress. von 0,15°.
II. 0,3345 g „ „ 16,951 g „ „ „ „ 0,32°.

Berechnet für $C_{34}H_{26}O_5$	Gefunden
514	I. 476
	II. 456

Diese hochschmelzende, krystallisierte Säure lässt sich äusserst schwer umkrystallisieren; in der Regel kommt sie aus den Lösungsmitteln ölig wieder heraus. Es gelang nur in ganz vereinzelten Versuchen beim Versetzen der alkoholischen Lösung mit Ligroin Krystalle zu erhalten.

Natriumsalz: 1 g dieser krystallisierten hochschmelzenden Säure wird mit 6 ccm Alkohol übergossen und hierzu 8 ccm einer Lösung von 0,5 g Natrium in 50 ccm Alkohol gegeben; die Säure löst sich mit hell-

gelber Farbe; die Lösung darf nicht alkalisch reagieren. Man filtriert nun und gibt 200 ccm Aether zu. Ueber Nacht scheidet sich das Natriumsalz in Krystallen aus, die in Form und Anordnung vollkommen denen, des bei der Einwirkung von Natronlauge auf α-Säure erhaltenen Natriumsalzes gleichen. Es ist ebenfalls leicht löslich in Wasser und Alkohol. Die wässerige Lösung reagiert neutral. Die durch verdünnte Salzsäure in der Kälte ausgeschiedene Säure schmilzt wieder unscharf zwischen 135—140°; sie lässt sich nicht umkrystallisieren, sondern gibt mit wenig Methylalkohol behandelt wieder eine bei 214° unter Zersetzung schmelzende, krystallinische Säure, die sich ihrerseits auch nicht weiter umkrystallisieren lässt.

0,2614 g verloren im Vakuum und im Toluolbade 0,0617 g H_2O und gaben 0,0498 g Na_2SO_4 entsprechend 0,01613 g Na.

	Berechnet	Gefunden
für $C_{34}H_{24}O_5Na_2 + 10\,H_2O$		
Na	6,23	6,17
H_2O	24,39	23,60

Weder die beiden Natriumsalze, noch die beiden Säuren dieses Abschnitts reduzieren ammoniakalische Silberlösung. Mit konzentrierter Schwefelsäure geben die vier Präparate zuerst eine rötlich-gelbe Färbung, die allmählich in ein schönes Rosenrot mit roter Fluorescenz übergeht.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure auf die beiden letztbeschriebenen Säuren.

I. Einwirkung auf die niedrig schmelzende Rohsäure.

1 g Säure werden in 20 ccm Essigsäureanhydrid in der Kälte gelöst und sodann 2 Tropfen konzentrierter reiner Schwefelsäure zugegeben, wobei sich die Flüssigkeit etwas dunkler färbt. Das Essigsäureanhydrid wird dann durch Schütteln mit kaltem Wasser zerstört, der

Rückstand abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert. Die Substanz bildet wenig gelblich gefärbte mikroskopische Nadeln vom Schmelzpunkt 215—216°. Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht zuerst eine grüne Färbung, die in wenigen Augenblicken in violett übergeht.

0,2225 g gaben 0,6700 g CO_2 entsprechend 0,18273 g C
und 0,0993 g H_2O „ 0;01103 g H

Berechnet für $C_{34}H_{24}O_4$	Gefunden
C 82,26	82,13
H 4,84	4,96

Molekulargewichtsbestimmung in Nitrobenzol.

I. 0,2554 g gaben in 15,873 g Nitrobenzol eine Depression von 0,24°.

II. 0,4421 g gaben in 15,873 g Nitrobenzol eine Depression von 0,425°.

Berechnet für $C_{34}H_{24}O_4$	Gefunden
496	I. 474
	II. 463.

Behandelt man dieses Produkt mit methylalkoholischem Kali, so erhält man eine gelbe Lösung, aus der nach dem Verdünnen mit Wasser Salzsäure die ursprüngliche niedrigschmelzende Säure ausfällt. Dieselbe geht beim Behandeln mit Methylalkohol in die hochschmelzende über. Beide geben wieder mit konzentrierter Schwefelsäure die charakteristische rote Farbreaktion.

II. Einwirkung auf die hochschmelzende Säure.

0,5 g Säure werden, wie oben von der niedrigschmelzenden beschrieben, behandelt. Zur Lösung in Essigsäureanhydrid braucht dieselbe etwas längere Zeit. Das Reaktionsprodukt ist dann nach Krystallform, Schmelzpunkt, Farbreaktion mit konzentrierter Schwefelsäure und Analyse mit dem vorigen identisch.

0,1773 g gaben 0,5328 g CO_2 entsprechend 0,14531 g C
und 0,0794 g H_2O „ 0,00882 g H.

Berechnet für $C_{34}H_{24}O_4$	Gefunden
C 82,26	81,96
H 4,84	4,97.

Einwirkung von methylalkoholischer Salzsäure auf die beiden Säuren des vorletzten Abschnitts.

I. Einwirkung auf die niedrigschmelzende Rohsäure.

1 g Säure wird in 100 ccm Methylalkohol gelöst und in diese Lösung unter Eiskühlung trockenes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Nach dreitägigem Stehen giesst man das Gemisch in viel Wasser. Der dabei entstehende amorphe, weisse Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf Thon getrocknet. Aus siedendem Methylalkohol krystallisiert die Substanz in feinen Prismen vom Schmelzpunkt 165°. Dieselben sind chlorhaltig.

0,1954 g gaben 0,5331 g CO_2 entsprechend 0,14539 g C
und 0,0851 g H_2O „ 0,00946 g H.

Berechnet für $C_{36}H_{31}ClO_5$	Gefunden
C 74,68	74,41
H 5,36	4,81

Molekulargewichtsbestimmung in Nitrobenzol.

I. 0,1901 g gaben in 17,076 g Nitrobenzol eine Depression von 0,15°.

II. 0,3841 g gaben in 17,076 g Nitrobenzol eine Depression von 0,31°.

Berechnet für $C_{36}H_{31}ClO_5$	Gefunden
578,5	I 525
	II 513.

Um Material zur Wiederholung der Elementaranalyse zu gewinnen, wurde der eben erwähnte Versuch neu angesetzt. Dabei wurde jedoch ein Produkt erhalten, das zwar halogenhaltig und äusserlich dem ersten sehr ähnlich war, dessen Schmelzpunkt aber bei 149° lag und auch nach mehrfachem Umkrystallisieren nicht konstant wurde. Deshalb und wegen des geringen Interesses, das diese Verbindungen boten, wurde von einer weiteren Untersuchung in dieser Richtung abgesehen.

II. Einwirkung auf die hochschmelzende Säure.

0,5 g Säure wurden analog der niedrigschmelzenden behandelt und lieferten ein zwischen 164 und 165° schmelzendes, chlorhaltiges, in feinen Prismen krystallisierendes Produkt, das anscheinend mit dem zuerst aus der niedrigschmelzenden Säure erhaltenen Körper identisch ist. Auch hier wurde jetzt das Studium dieser halogenhaltigen Substanzen aus den vorhin angegebenen Gründen nicht weiter verfolgt. Merkwürdigerweise erhält man, wenn man die hochschmelzende Säure bei diesem Versuche nur mit wenig Methylalkohol übergiesst, sodass sie sich nicht löst, sondern suspendiert bleibt, ein gänzlich anderes, halogenfreies Reaktionsprodukt. Die Bedingungen, unter denen es erhalten wird, sind folgende:

1 g hochschmelzende, krystallisierte Säure wird in 5 ccm Methylalkohol suspendiert und letzterer bei 0° mit gasförmiger Salzsäure gesättigt. Nach einigen Tagen hat sich die Säure in leuchtend gelbe Körnchen verwandelt. Aus Alkohol und Aceton umkrystallisiert schmelzen dieselben bei 243°.

0,2154 g gaben 0,6494 g CO_2 entsprechend 0,17711 g C
und 0,0974 g H_2O „ 0,01082 g H.

Berechnet für $C_{34}H_{24}O_4$	Gefunden
C 82,26	82,22
H 4,84	5,02.

Molekulargewichtsbestimmung in Nitrobenzol.

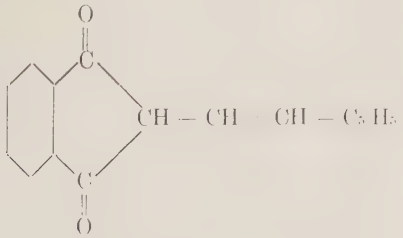
I. 0,1765 g gaben in 25,665 g Nitrobenzol eine Depression von 0,11°.

II. 0,3410 g gaben in 26,296 g Nitrobenzol eine Depression von 0,195°.

Berechnet für $C_{34}H_{24}O_4$	Gefunden	
496	I.	442
	II.	470

Diese Verbindung ist somit isomer mit dem Einwirkungsprodukt von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure auf dieselbe hochschmelzende, krystallisierte Säure. Sie gibt mit konz. Schwefelsäure zuerst eine smaragdgrüne Färbung, die bläulich wird und allmählich eine rote Fluorescenz annimmt. Bei Behandlung mit methylalkoholischem Kali gibt sie wieder eine niedrigschmelzende Rohsäure, die mit wenig Methylalkohol digeriert in eine hochschmelzende krystallinische Säure übergeht. Diese beiden Säuren geben auch mit konz. Schwefelsäure die charakteristische rote Färbung mit roter Fluorescenz.

β-Cinnamenyl-α-γ-diketohydrinden.



Darstellung I: 5 g α-Säure (β-Säure, Lacton) werden mit 30 ccm methylalkoholischem Kali (1 ccm = 0,2 g KOH.) 1/4 Stunde unter Rückfluss gekocht. Es entsteht eine dunkelrote Lösung, aus der sich K_2CO_3 abscheidet. Man verdünnt mit viel Wasser und versetzt in der Kälte mit Salzsäure. Es fällt ein dunkelvioletter Niederschlag, den man absaugt, mit Wasser

wäscht und aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 1,5—2 g. Aus den Mutterlangen noch krystallisierte Substanzen zu isolieren, gelang nicht.

0,1868 g gaben 0,5635 g CO_2 entsprechend 0,15368 g C
und 0,0831 g H_2O „ 0,00923 g H.

Berechnet für $C_{17}H_{12}O_2$	Gefunden
C 82,26	82,27
H 4,84	4,94

Darstellung II: Bessere Ausbeuten erzielt man vermittelst folgender Methode:[1])

1 g α-Säure wird in 100 ccm siedenden Methylalkohols gelöst und heiss mit einer Lösung von 0,25 g Natrium in 20 ccm Methylalkohol versetzt. Die ursprünglich gelbe Lösung wird dadurch tiefrot. Man kocht noch 1/4 Stunde, verdünnt mit viel Wasser, fällt in der Kälte mit verdünnter Salzsäure und verarbeitet den violetten Niederschlag, wie oben angegeben. Ausbeute 0,6 g.

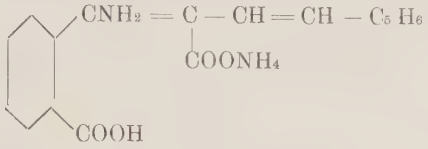
Benützt man β-Säure, um dieses Hydrindenderivat darzustellen, so sind folgende Mengenverhältnisse angebracht: 3 g β-Säure in 20 ccm Methylalkohol und 1 g Natrium in 20 ccm des gleichen Lösungsmittels.

Die neue Substanz bildet kleine, weisse, zu Rosetten vereinigte Nadeln vom Schmelzpunkt 153—154°. Die alkoholische Lösung derselben ist rot. Sie ist in Soda und Aetzalkali ebenfalls mit roter Farbe löslich. Mit konz. Schwefelsäure gibt sie eine grüne Farbreaktion. Versuche ein Oxim zu erhalten misslangen; es wurde hierbei das Ausgangsmaterial unverändert zurückerhalten. Reduktionsversuche mit Zinkstaub in alkalischer Lösung gaben manchmal eine äusserst kleine Menge eines krystallinischen Körpers. Wegen dieser geringen Ausbeuten wurde eine weitere Untersuchung desselben aufgegeben. Bei der Reduktion mit Zinkstaub in Essigäther-Eisessig-Lösung wurden nur amorphe Substanzen erhalten.

---

[1]) Vergl. Ber. 26. 951 u. 2576.

Ammoniaksalz der 1,4 Diphenyl-1-amidobutandiendicarbonsäure.



5 g reine feingepulverte α-Säure (oder β-Säure) werden mit 20 ccm wässerigem Ammoniak digeriert. Die Säure löst sich schnell mit gelber Farbe. Sehr bald aber, meist schon bevor die Säure ganz gelöst ist, entfärbt sich die Flüssigkeit und lässt ein gelblichweisses[1]) Krystallpulver fallen. Nach einigem Stehen saugt man ab, wäscht mit kaltem Wasser und trocknet im Vacuum.

0,1970 g gaben 0,4771 g CO_2 entsprechend 0,13012 g C
und 0,1030 g H_2O „ 0,01144 g H.

0,2322 g gaben 18,4 ccm Stickgas bei 21° und 721 mm Druck.

Berechnet für $C_{18} H_{12} O_4 (N H_3)_2$		Gefunden
C	66,26	66,05
H	5,52	5,81
N	8,59	8,55

Bei schnellem Erhitzen schmilzt die Substanz bei 180°. Bei langsamer Steigerung der Temperatur bleibt sie jedoch meist fest, indem sie Ammoniak, Kohlendioxyd und Wasser verliert und in das 1,4-Diphenyl-1-oxybutandienorthocarbonsäureimid übergeht (s. d.). Sie zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Sie ist in Alkohol unlöslich. Est ist nicht gelungen, aus ihr die entsprechende Amidosäure frei zu machen; mit Säuren, selbst verdünnter Essigsäure, erhält man aus ihr das vorhin erwähnte Imid. Mit Alkalien behandelt, spaltet sie sich in ihre Componenten Phenylisocrotonsäure und Phtalsäure. Zum Nachweis hierfür wurden 3 g in

[1]) Bei Verwendung der β-Säure war das Produkt rein weiss.

möglichst wenig Natronlauge in der Kälte gelöst und dann mit verdünnter Salzsäure behandelt. Dabei entsteht eine milchige Trübung, die sich beim Stehen, oder schneller beim Schütteln zusammenballt, sodass sie filtriert werden kann. Mit Wasser gewaschen und aus kochendem Wasser umkrystallisiert, erhält man die Verbindung als lange, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 86°.

0,2342 g gaben 0,6345 g CO_2 entsprechend 0,17305 g C.
und 0,1340 g H_2O „ 0,01489 g H.

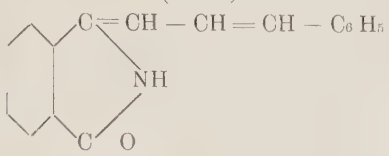
Berechnet für $C_{10}H_{10}O_2$	Gefunden
C 74,07	73,89
H 6,17	6,36.

Schmelzpunkt und Analyse geben somit die Werte für Phenylisocrotonsäure.

Zum Nachweis der Phtalsäure wurden die sauren Filtrate auf dem Wasserbade bis zur Trockne eingedampft und die organische Substanz mit Essigäther ausgezogen. Der nach dem Verdunsten des letzteren bleibende Rückstand wird mit Essigsäureanhydrid und einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure gelinde erwärmt, bis er sich gelöst hat. Dadurch wird die beigemengte Phenylisocrotonsäure in eine wasserlösliche Verbindung übergeführt, die beim nunmehrigen Schütteln mit Wasser in Lösung bleibt, während die Phtalsäure in ihr wasserunlösliches Anhydrid verwandelt wird. Letzteres filtriert man ab und reinigt es durch Sublimation. Dabei treten die charakteristischen langen Krystallnadeln des Phtalsäureanhydrides auf, die noch durch den Schmelzpunkt 128—129° und durch die Fluorescein- und Rhodamin-Farbreaktion identifiziert wurden.

1,4-Diphenyl-1-oxybutandienorthocarbonsäureimid.

(Imid.)



Darstellung I: 1 g des im letzten Abschnitt behandelten Ammoniaksalzes lässt man unter zeitweiligem Umschütteln einige Stunden mit verdünnter Schwefelsäure stehen. Das Krystallpulver verwandelt sich in hellgelbe Flocken. Man saugt ab und trocknet auf Thon. Aus siedendem Alkohol, in dem die Verbindung sehr schwer löslich ist, scheidet sie sich beim Erkalten in Form von schönen, goldgelben, glänzenden Blättchen aus, die bei 260° noch nicht schmelzen.

0,2325 g gaben 0,7020 g CO_2 entsprechend 0,19145 g C
und 0,1148 g H_2O „ 0,01276 g H.

0,1718 g gaben 8,95 ccm Stickgas bei 11° und 720 mm Druck.

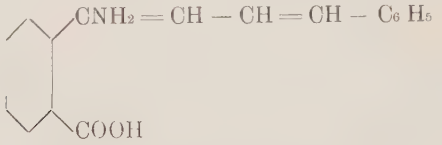
Berechnet für $C_{17}H_{13}NO$	Gefunden
C 82,59	82,34
H 5,26	5,49
N 5,67	5,88.

Darstellung II: 2 g Lacton werden mit 20 ccm konzentriertem methylalkoholischem Ammoniak etwa 2 Stunden im Einschmelzrohr auf 130° erhitzt. Nach der Reaktion war eine gelbbraune Lösung im Rohr, aus der sich goldgelbe, blätterige Krystalle abgeschieden hatten. Sie wurden auf dem Filter gesammelt, mit Methylalkohol gewaschen und im Vacuum getrocknet. Der Schmelzpunkt dieses Präparates lag über 260°, wie beim Imid nach der ersten Darstellung. Auch eine Stickstoffbestimmung ergab den Wert für das Imid.

0,1785 g gaben 9,2 ccm Stickgas bei 8° und 730 mm Druck.

Berechnet für $C_{17}H_{13}NO$	Gefunden
N 5,67	5,98

1.4-Diphenyl-1-amidobutandienortho carbonsäure.



6 g Lacton werden im Einschmelzrohr 1—2 Stunden mit 50 ccm konzentriertem, methylalkoholischem Ammoniak auf 90° erhitzt. Nach dem Erkalten hatte sich am Boden des Rohres ein Aggregat von langen, weissen Nadeln ausgeschieden, vermischt mit einigen kleinen, gelben Krystallen. Man giesst die Mutterlauge ab und erwärmt das Reaktionsprodukt mit wenig Methylalkohol, bis die langen Nadeln in Lösung gegangen sind. Die gelben Kryställchen bleiben ungelöst. Nach dem Abfiltrieren und Umkrystallisieren aus Alkohol erwiesen sich dieselben nach Krystallform und Schmelzpunkt als Imid. Aus dem Filtrat scheiden sich beim Erkalten rein weisse Nadeln ab. Zur völligen Reinigung werden diese in wenig Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur gelöst und Wasser zugegeben bis eine geringe Trübung bestehen bleibt. Man erhält dann lange farblose Nadeln, die über Nacht zu körnigen Krystallen zerfallen. Letztere beginnen schon bei 80° zusammenzusintern, sind aber erst bei 96° vollkommen geschmolzen. Das Produkt wurde lufttrocken analysiert.

0,2129 g gaben 0,5611 g CO_2 entsprechend 0,15303 g C
und 0,1130 g H_2O „ 0,01256 g H

0,2166 g gaben 9,8 ccm Stickgas bei 11° und 720 mm Druck.

Berechnet für $C_{17}H_{15}NO_2 + H_2O$	Gefunden
C 72,08	71,88
H 6,01	5,90
N 4,95	5,11.

Die Verbindung enthält also 1 Molekül Krystallwasser. Im Vacuum über Schwefelsäure nimmt sie jedoch nur sehr langsam ab, dabei färbt sie sich gelb, indem Imidbildung eintritt. In Soda ist sie unlöslich, löslich dagegen in Aetzalkalien, aus denen sie durch Einleiten von Kohlensäure unverändert wieder ausgefällt wird. Durch Säuren wird sie in das Imid übergeführt. Giesst man die mit 1 Molekül Natriumnitrit versetzte ätzalkalische Lösung auf eiskalte verdünnte Salzsäure, so wird das unveränderte Ausgangsmaterial zurückgewonnen, während man bei Anwendung von konzentrierter Salzsäure das Imid erhält.

Polymerisationsprodukte.

Polymerisierte α-Säure.

Setzt man fein gepulverte α-Säure, in etwas Methylalkohol suspendiert, intensivem Sonnenlichte aus, so entfärbt sich das Pulver langsam und wandelt sich in derbe farblose Krystalle um, die aus dem Methylalkohol herausgenommen an der Luft anscheinend durch Verwitterung trübe werden und zerfallen. Zum Umkrystallisieren der neuen Säure wurde Methylalkohol verwendet.

Lufttrocken verloren

I. 0,3769 g im Toluolbade 0,0359 g
II. 0,6242 g „ „ 0,0592 g

Berechnet für $(C_{18}H_{12}O_4)_2 + 2\,CH_3OH$	Gefunden
CH_3OH 9,88	I. 9,52
	II. 9,48.

Elementaranalyse der im Toluolbade getrockneten Säure.

0,2080 g gaben 0,5639 g CO_2 entsprechend 0,15379 g C
und 0,0781 g H_2O „ 0,00868 g H

Berechnet für $(C_{18}H_{12}O_4)_2$	Gefunden
C 73,97	73,94
H 4,11	4,17

Molekulargewichtsbestimmung der getrockneten Säure in Phenol.

I. 0,2975 g gaben in 16,625 g Phenol eine Depression von 0,23°.

II. 0,5212 g gaben in 16,625 g Phenol eine Depression von 0,41°.

Berechnet für $(C_{18}H_{12}O_4)_2$	Gefunden
584	I 576
	II 566.

Schmelzpunktsbestimmungen dieser Säure ergaben Werte zwischen 224 und 250°.

Suspendiert man α-Säure statt in Methylalkohol in Aethylalkohol und setzt sie dem Lichte aus, so erhält man ein ähnliches Produkt, das man aus Aethylalkohol umkrystallisiert. Die so erhaltenen Krystalle sind den vorigen sehr ähnlich, nur zerfallen sie an der Luft zu einem bedeutend feineren Pulver.

Lufttrocken		verloren
I	0,3769 g im Toluolbade	0,0472 g
II	0,5978 g „ „	0,0753 g

Berechnet für $(C_{18}H_{12}O_4)_2 + 2C_2H_5OH$		Gefunden
C_2H_5OH	13,61	I 12,52
		II 12,60

Die etwas niederen Werte sind wohl aus einer teilweisen Verwitterung der Verbindung zu erklären, da die Elementaranalyse der getrockneten Säure gut stimmende Zahlen lieferte.

0,2213 g gaben 0,5985 g CO_2 entsprechend 0,16323 g C
und 0,0847 g H_2O „ 0,00941 g H

Berechnet für $(C_{18}H_{12}O_4)_2$	Gefunden
C 73,97	73,76
H 4,11	4,25.

Ein primäres Silbersalz dieser Säure erhält man, wenn man zu 0,5 g Säure in 10 ccm Alkohol eine

Lösung von 0,4 g Silbernitrat in 5 ccm Alkohol und etwas Wasser zugibt. Nach den Sommerferien hatten sich aus der Mischung schöne, farblose, prismatisch ausgebildete Krystalle abgeschieden. Nach Entfernung der Mutterlauge werden dieselben zweimal mit Alkohol aufgekocht, heiss filtriert, mit heissem Alkohol gewaschen und im Vacuum getrocknet.

0,2276 g gaben 0,0346 g Ag.

Berechnet für $C_{36}H_{23}O_8Ag$	Gefunden
Ag 15,63	15,20

In der Hoffnung zum Vergleich mit dem nächstfolgenden polymerisierten Methylester der α-Säure einen Dimethylester aus dieser dimolecularen α-Säure zu erhalten, wurde die im Toluolbade getrocknete Säure mit der 30fachen Menge 3%iger methylalkoholischer Salzsäure 6 Stunden gekocht. Die Reaktion verläuft jedoch nicht im erwarteten Sinne, da Kohlensäure entweicht. Nach dem Erkalten wird in viel Wasser gegossen, der weisse Niederschlag abfiltriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Methylalkohol umkrystallisiert. Die neue Substanz ist noch eine Säure, da sie in Soda löslich ist; sie schmilzt zwischen 222 und 223°.

0,0966 g gaben 0,2671 g CO_2 entsprechend 0,07285 g C
und 0,0434 g H_2O „ 0,00482 g H

Berechnet für $C_{36}H_{28}O_7$	Gefunden
C 75,53	75,41
H 4,90	4,99.

Hiernach ist die Reaktion, statt den Ester zu liefern, nach folgender Gleichung verlaufen.

$$C_{36}H_{24}O_8 + CH_3OH = C_{36}H_{28}O_7 + CO_2.$$

Polymerisierter Methylester der α-Säure.

Stellt man den Methylester der α-Säure unter Methylalkohol ins direkte Sonnenlicht, so verwandeln sich die feinen, gelben Nadeln desselben in ein weisses

schweres Krystallpulver, das aus Alkohol und Aceton umkrystallisiert bei 225° unter Zersetzung und vorherigem Erweichen schmilzt. Es ist in Alkohol schwerer löslich als der ursprüngliche Ester.

0,2231 g gaben 0,6103 g CO_2 entsprechend 0,16645 g C
und 0,0983 g H_2O „ 0,01092 g H

Berechnet für $(C_{19}H_{14}O_4)_2$	Gefunden
C 74,51	74,61
H 4,58	4,89.

Molekulargewichtsbestimmung.

In Nitrobenzol lässt sich das Molekulargewicht nicht ermitteln, da nach Zugabe der Substanz Anomalien des Gefrierpunktes auftraten. In Aethylenbromid wurden folgende Werte gefunden.

I. 0,2787 g gaben in 35,618 g Aethylenbromid eine Depression von 0,16°.

II. 0,4725 g gaben in 35,618 g Aethylenbromid eine Depression von 0,27°.

Berechnet für $(C_{19}H_{14}O_4)_2$	Gefunden
612	I 577
	II 580.

Kocht man diesen dimolecularen Ester mit methylalkoholischem Kali, so scheidet sich ein krystallinischer Körper aus, der sich beim Verdünnen mit Wasser wieder auflöst. Diese mit Wasser verdünnte Lösung lässt auf Zusatz von Salzsäure einen weissen, sodalöslichen Niederschlag fallen, der sich nicht umkrystallisieren liess. In Benzol gelöst und mit Ligroin wieder gefällt, enthielt die Säure 70,45 % C und 5,28 % H, Zahlen, aus denen sich eine einschlägige Formel nicht berechnen liess.

Einwirkung des Sonnenlichts auf β-Säure.

Ueberlässt man feingepulverte β-Säure unter wenig Alkohol der Einwirkung der Sonne, so bemerkt man,

dass sie sich teilweise in Flocken umwandelt. Mitunter setzen sich auch blättrige Gebilde an die Wandungen des Gefässes. Diese Erscheinungen waren häufig beim Umkrystallisieren der α-Säure beobachtet worden; und in der That erwies sich das Produkt, nachdem man es durch Herausheben mit einem Spatel möglichst von der unveränderten β-Säure getrennt hatte, nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol nach Krystallform und Schmelzpunkt mit der α-Säure identisch.